

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/52

[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/48 H01M 4/04

H01M 4/32 H01M 10/28

[21] 申请号 00137296.3

[43] 公开日 2001 年 8 月 8 日

[11] 公开号 CN 1307375A

[22] 申请日 2000.12.28 [21] 申请号 00137296.3

[30] 优先权

[32] 1999.12.28 [33] JP [31] 375705/1999

[32] 2000.1.17 [33] JP [31] 8086/2000

[71] 申请人 东芝电池株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫本邦彦 坂东直美

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

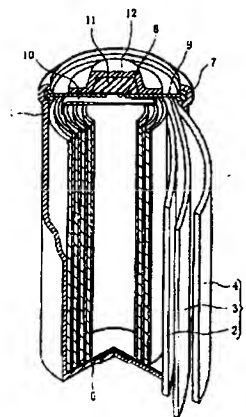
代理人 陈剑华

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 用于碱性二次电池的正极活性物质及其生产方法和使用了该正极活性物质的碱性二次电池及其产生方法

[57] 摘要

提供了一种用于碱性二次电池的正极活性物质,其具有改善过放电特征,改善活性物质的利用率和抑制电池内压力产生的效果;一种生产该正极活性物质的方法;和一种使用了上述正极活性物质的碱性二次电池,特别是一种镍-氢二次电池。上述活性物质在每一个氢氧化镍颗粒表面粘结着钴氧化物,其中钴氧化物含有 20~40% 摩尔的钴(II)氧化物,其中氢氧化镍颗粒与 Co 和 Zn 或/和 Y 形成了低共熔混合物,并且在低共熔混合物中 Co 的含量为 2% 重量或更低,以及通过粉末 X-射线衍射测得的氢氧化镍颗粒的(101)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.8^\circ/2\theta$ (Cu-K_α) 或更高。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于碱性二次电池正极的活性物质，其包括在每一个氢氧化镍颗粒表面粘结着钴氧化物，
- 5 其中一部分所述的钴氧化物含有 Co(II)氧化物。
 2. 根据权利要求 1 的正极活性物质，其中基于所述的钴氧化物的总摩尔数，所述的 Co(II)氧化物存在的数量为 20~40%摩尔。
 3. 根据权利要求 1 或 2 的正极活性物质，其中所述的氢氧化镍颗粒与钴和锌或/和钼形成了低共熔混合物，并且在低共熔混合物中所述的钴的含量为 2%
10 重量或更低。
 4. 根据权利要求 1~3 任何一项的正极活性物质，其中所述的氢氧化镍颗粒具有的结晶性，其中通过粉末 X-射线衍射测得的(101)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.8^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ 或更高。
 5. 一种生产用于碱性二次电池正极活性物质的方法，所述的方法包括：
15 在氧气存在下，将每一个表面都粘结着钴(II)化合物的氢氧化镍颗粒或/和氢氧化镍颗粒和金属钴或钴(II)化合物的复合颗粒与带有碱性水溶液混合和搅拌；和
对混合和搅拌的体系所生成的产物进行辐射热处理并同时混合和搅拌。
 6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述的辐射是磁控管的微波。
- 20 7. 一种碱性二次电池，其组装了含有根据权利要求 1~4 中任何一项的正极活性物质的正极。
 8. 一种镍-氢二次电池，其包括：
一个电池箱；
一种碱性电解质溶液；和
25 一对电极，其包括一个正极，其包括一导电核心物质，其上载有主要由每一个表面都涂敷着含钠的氧化钴的氢氧化镍颗粒构成的正极活性物质、或主要由每一个表面都涂敷着含钠的氧化钴和金属钴或一种钴(II)化合物的氢氧化镍颗粒混合物构成的正极活性物质，一个负极，其包括一导电核心物质，其上载有主要由吸着氢的一种金属合金构成的负极制品组成；和放置在正极和负极之间
30 的一个隔膜。

其中所述的电极组和碱性电解质溶液一起封装在电池箱中，其中所述的碱性电解质溶液含有 0.3~1.2 摩尔的氢氧化锂。

9. 根据权利要求 8 的镍-氢二次电池，基于活性物质的总重量，其中所述的含钠的氧化钴以钴的重量为计存在的数量为 0.5~20%重量。

5 10. 根据权利要求 8 或 9 的镍-氢二次电池，基于活性物质的总重量其中所述的钠含量为 0.05~5%重量。

11. 根据权利要求 8~10 中任意一项的镍-氢二次电池，其中所述的负极，在制备中掺入了金属钴或/和钴(II)化合物。

12. 一种生产根据权利要求 8 的镍-氢二次电池的方法，其中将碱性电解质
10 溶液倒入电池箱中，并将电池箱密封，然后将所获得的电池箱在 40~100℃的环境温度下放置 1 天或更长的时间。

用于碱性二次电池的正极活性物质及其生产方法和
使用了该正极活性物质的碱性二次电池及其生产方法

5

本发明涉及一种用于碱性二次电池的正极活性物质和一种生产该物质的方法，以及一种使用了上述活性物质作正极的碱性二次电池，特别是一种镍-氢二次电池及其生产方法。更确切地说，本发明涉及一种具有高利用率的正极活性物质及其生产方法、和一种碱性二次电池，特别是一种镍-氢二次电池，其优点是不仅能抑制电池内压力升高和改善充电-放电循环特征以及过充电特性，而且还具有很好的存储性能。

作为碱性二次电池的代表性例子，可以提及的是镍-氢二次电池和镍-镉二次电池。在这些电池中结合主要由氢氧化镍作为正极活性物质的一种镍电极作为正极。

15 作为通常使用的镍电极，一种是烧结形态的和一种是涂浆形态的。

在这些形态之中，烧结形态的正极通常是如下生产的。例如有一种可以提及的方法是，将镍颗粒烧结在含有孔的钢或一镍网的二维基体上以制成一多孔的基体，并将一种镍盐的水溶液浸入制备的多孔基体的上述镍颗粒的烧结孔中，然后使用一种碱性水溶液将镍盐水溶液转变成氢氧化镍，这就是正极活性物质。

20 但是，在上述生产方法中需要一些麻烦的处理，如镍盐水溶液的浸入、使用碱性水溶液的处理等等。再者，为了形成正极活性物质(氢氧化镍)达到指定的含量，要求重复上述提及的处理 4~10 次，因此产生了增加正极活性物质生产成本的问题。

25 另外，当在烧结上述多孔基体中镍颗粒的烧结孔隙率超过 80%时，很难保证烧结体的机械强度。因此，烧结孔隙率不能增加到 80%或更高，结果限制了通过增加加入正极活性物质含量以增加正极容量的方法。

为了解决上述问题，对涂浆形正极的生产方法进行了研究，该方法为将导电颗粒氢氧化镍和一种粘结剂与水捏合在一起，从而制备一种粘结的活性物质，再将上述制备的粘结物填充到具有三维网状结构如海绵多孔金属或金属网

30

状纤维的一种导电核心物质(集流器)中, 然后将其干燥并对其进行连续煅烧处理, 并且该涂浆形正极正在投入实际应用。

这种涂浆形正极具有多孔性并且导电核心物质的平均孔径大于上述烧结形态正极的。因此, 容易给芯型物质填充活性物质糊膏即活性物质, 再者, 可以增加活性物质的加入量。这样, 从增加电池容量的观点看, 与烧结形正极相比涂浆形正极是有优点的。

但是, 在另一方面, 涂浆形正极具有下面的问题。特别是由于导电核心物质的孔径是大的, 在芯型物质孔中的活性物质与芯型物质骨架(集流器的通道)之间的距离也是大的。另外, 活性物质本身是不导电的。因此正极本身的导电性变差以及活性物质所在的位置远离芯型物质的骨架而不能参与电池反应, 而遇到了活性物质利用率降低的问题。

为了解决上述问题, 对涂浆形正极进行了一系列研究, 通过满意地保证活性物质之间或活性物质与导电核心物质之间的电连接状态以增加活性物质的利用率。

解决这一问题的最普通的方法是, 在制备正极糊膏时, 将作为辅助导电物的金属 Co 或钴(Co)的化合物如氢氧化钴或氧化钴以预定含量加入并混合。

当正极头填充了芯型物质的正极装入碱性二次电池中时, 在正极头上含有的任何金属 Co 或任何 Co 的化合物将以络合离子形式溶解在碱性电解质液体中, 并且这些离子分布在氢氧化镍颗粒的表面。然后当电池进行初始充电时, 这些络合离子就先于氢氧化镍氧化而转化成导电的钴的羟基氧化物。生成的钴羟基氧化物沉积在活性物质的氢氧化镍之间或在活性物质层与导电核心物质骨架之间, 从而在正极形成一种导电基体。其结果是, 作为活性物质的氢氧化镍之间的导电性和活性物质与导电核心物质之间的导电性都得到了改善, 从而使正极活性物质的利用率得到改善。

在这种情况下, 上述金属钴和钴的化合物在空气中是不稳定的, 并且这些颗粒与氢氧化镍颗粒是很难均匀混合的。因此, 为了增加氢氧化镍的利用率而保证正极的导电性, 加入钴化合物的含量必须在约 10%重量。

但是, 当加入的钴化合物的含量大时, 在制备的活性物质糊膏中, 氢氧化镍颗粒(活性物质)的相对含量就降低了。再者, 从电池设计上看, 需要对其反向电极(负极)形成放电储备, 这就阻止了正极容量的增加。

正极通常与负极、隔膜和碱性电解质溶液一起装入电池箱中。

然后对组装的电池进行时效处理和初始充电处理，以使正极活性物质掺入到活性处理中。

在这种情况下，由于在正极中与活性物质(氢氧化镍颗粒)共存的钴化合物是电化学可逆的，在电池放置一段时间后钴化合物会放电或当电池投入使用时通过开关导致微漏电，并损失其导电性。由于这个原因，尽管根据各种环境条件，电池容量通常要下降其定额容量的约 10~20%。

除了上述解决问题的方法之外，还有一种方法，其是在制备活性物质糊膏之前，在所使用的活性物质(氢氧化镍颗粒)的表面初步涂敷钴的氧化物，使活性物质表面具有导电性，并使用所生成的活性物质制备活性物质糊膏。

例如，日本未审查的专利公开说明书 No. Hei 8-148145 公开了一种方法，其中将二价钴的化合物沉积在氢氧化镍颗粒表面，并在碱性水溶液和氧气(空气)的存在下对其进行热处理。通过这种方法，钴化合物的晶体结构转变成不规则的，并且上述钴化合物转变为具有高于二价的钴氧化物，特别是钴的化合价为 2.9 的氧化物，从而产生复合了的氢氧化镍颗粒的活性物质，其中氢氧化镍颗粒涂敷了一种转化的钴氧化物基体。再者，这种现有技术文献公开证明了装有使用含有上述复合氢氧化镍颗粒的活性物质掺入镍电极中的电池特征。

装有使用了含有钴的化合价为 2.9 的氧化物(就是 Co 几乎完全被氧化了)活性物质的正极的电池改善了短路状态后容量的恢复比率(过放电后容量的恢复比率)；但是，活性物质的利用率低于普通的含有约二价钴氧化物的活性物质。另外，在充电过程中产生了电池内压上升的问题。

这种现象的产生实际上是，当 Co 氧化到其化合价为约 2.9 程度时，所生成的钴氧化物在电池中的碱性电解质溶液中是极稳定的，并且不溶解在碱性电解质溶液中，这样，再形成上述导电基体将复合氢氧化镍颗粒连接在一起几乎不发生。再者，认为上述现象的产生是迁移到负极表面的少量的 Co 显著下降，因此，在负极吸附气体能力变差。

另外，日本未审查的专利公开说明书 No. Hei 9-213326 公开了一种方法，其中通过将氢氧化镍颗粒加入到碱性溶液中如氢氧化钠溶液和钴化合物的水溶液如硫酸钴中，并在氧气的存在下同时加热氢氧化镍，以对氢氧化镍颗粒进行碱性热处理，并彻底搅拌和混合所生成的混合物，从而使氢氧化镍颗粒表面涂

敷上含有碱性成分的更高价的钴氧化物。

但是，实际在这种方法中，所加入的钴化合物在转变为更高氧化态的氧化物以涂敷在氢氧化镍颗粒表面之前，钴化合物的氧化就在进行并且钴的化合物经常转变成具有低导电性的氧化物，因此，在氢氧化镍颗粒之间不能形成满意含量的导电基体。

另外，日本未审查的专利公开说明书 No. Hei 9-73900 公开了下面的一种方法。

在这种方法中，首先，分别使每一个氢氧化镍颗粒表面上沉积氢氧化钴。然后，对氢氧化镍颗粒进行碱性热处理，即在敞开体系的流化干燥设备中将碱性水溶液喷淋到氢氧化镍颗粒上并同时通入热空气，以及流化和混合设备中的所有组分，从而使表面的氢氧化钴转变成更高氧化态的钴。

这种方法的优点是在氧化处理钴化合物时能够抑制颗粒团聚的发生；但是这种方法是供入和排出热空气而进行的流化氧化处理，这样很难在构成反应体系的组分之间获得好的热传输平衡，所导致的问题是极难适当控制钴化合物的氧化程度。

特别是，具有钴化合物及碱性水溶液的氢氧化镍颗粒的流化混合是通过使用加热的空气以热空气对流的方式进行的。因此，当碱性水溶液的浓度增加到35%重量或更高或为了使氧化反应时间保持常数而增加单位时间喷淋碱性水溶液的含量时，氢氧化镍颗粒的流化并不发生，因此，氢氧化镍颗粒与碱性水溶液的流化混合就不能进行。

再者，由于使用空气作为热传输介质，反应体系中的热分布偏差大，导致钴化合物的氧化反应不均匀地进行。

实际上，在使用由这种方法生产氢氧化镍颗粒的正极而组装的镍-氢二次电池中，活性物质的利用率并不很高，并且电池内的压力还上升。另外，电池在高温环境下或在低温环境下长期存放后容量恢复比率降低，因此其储能性能不是很好。

本发明的一个目的是给碱性二次电池提供一种正极活性物质，其优点在于具有高的利用率并作为涂浆形正极的活性物质，及其生产方法。

本发明的另一个目的是提供一种碱性二次电池，特别是一种镍-氢二次电池，其优点在于不仅能抑制电池内产生压力和具有很好的容量恢复比率，而且

具有很好的过放电特性以及很好的储能性能和很好的充电-放电循环特性，以及提供一种生产方法。

为了达到上述目的，在本发明中提供了：

- 一种用于碱性二次电池正极的活性物质，其中每一个氢氧化镍颗粒表面粘
5 结着一种钴氧化物，其中有一部分钴氧化物是一种钴(II)氧化物。

特别是，提供了一种以氧化钴的总摩尔数为基础氧化钴(II)存在的含量为20~40%摩尔的正极活性物质。

再者，在本发明中提供了一种生产用于碱性二次电池正极的活性物质的方法，该方法包括：

- 10 在氧气存在下，将每一个表面都粘结着钴(II)化合物的氢氧化镍颗粒或/和氢氧化镍颗粒和金属钴或复合颗粒与一种带有碱性水溶液的钴(II)化合物进行混合和搅拌；和

对混合和搅拌的体系所生成的产物进行辐射热处理并同时混合和搅拌。

还有，在本发明中还提供了：

- 15 一种碱性二次电池，其装有具有上述正极活性物质的一个正极，和特别是提供了一种镍-氢二次电池，其包括：

一个电池箱；

一种碱性电解质溶液；和

- 20 一对电极，其包括一个正极，其包括一导电核心物质，其上载有主要由每一个表面都涂敷着含钠的氧化钴的氢氧化镍颗粒构成的正极活性物质、或主要由每一个表面都涂敷着含钠的氧化钴和金属钴或一种钴(II)化合物的氢氧化镍颗粒混合物构成的正极活性物质，一个负极，其包括一导电核心物质，其上载有主要由吸着氢的一种金属合金构成的负极制品组成；和放置在正极和负极之间的一个隔膜。

- 25 其中电极对和碱性电解质溶液一起封装在电池箱中。

其中碱性电解质溶液含有0.3~1.2摩尔的氢氧化锂。

以及提供了一种生产上述镍-氢二次电池的方法，其包括将碱性电解质溶液倒入电池箱中并将电池箱密封，然后使所获得的电池箱在40~100℃的环境下放置1天或更长。

图 1 是一个镍-氢二次电池部分剖面示意图；和图 2 是用于测量电池内压力的试验装置的剖面示意图。

首先，叙述活性物质。

本发明的活性物质含有每一个氢氧化镍颗粒表面粘结着氧化钴(Co)。这里
5 所使用的“粘结”一词是指氢氧化镍颗粒表面全部或部分涂敷和粘结的一种状态。

另外，本发明的活性物质具有的一个特征是，一部分上述氧化钴是二价钴[Co(II)氧化物]的氧化物。特别是，Co(II)氧化物的含量优选为氧化钴的 20~40 %摩尔(摩尔%)。

10 不像具有约 3 价钴的氧化物那样很难溶解在电池中的碱性电解质溶液中，这种 Co(II)氧化物易于溶解在碱性电解质溶液中。因此，在本发明的活性物质的情况下，Co(II)氧化物作为络合物离子溶解在电池中的碱性电解质溶液中并分布和沉积在制备的正极的各个部位，以及在初始充电时被氧化，使在氢氧化镍颗粒之间形成一种含有钴的羟基氧化物等的导电基体。这样，Co(II)氧化物
15 改善了活性物质的利用率。

另外，一部分 Co(II)氧化物溶解在碱性电解质溶液中成为络合物离子向负极扩散并有少量的迁移到负极的表面。其结果是，改善了负极的吸附气体能力。

当粘结在活性物质(氢氧化镍颗粒)上的氧化钴中 Co(II)氧化物的含量低于 20 %摩尔时，就是具有钴的化合价高达约 3 的氧化物含量高于 80%摩尔时，将发
20 生电池内压力上升，同时降低了组装电池的活性物质的利用率，而导致充电-放电循环特征降低。在另一方面，当 Co(II)氧化物的含量高于 40%摩尔时，过放电后容量恢复比率降低。由于这个原因，粘结在氢氧化镍颗粒表面的氧化钴中 Co(II)氧化物的含量优选调整在 20~40%摩尔。

在本发明使用的 Co(II)氧化物的含量(以“摩尔%”表示)是通过下面的氧化
25 还原滴定方法定量测定而获得的数值。

首先，将粘结着氧化钴的氢氧化镍颗粒的重量减去用于产生上述颗粒的氢氧化镍颗粒的重量，从而确定粘结的氧化钴的重量，并计算出所有钴的摩尔数。

将粘结在氢氧化镍颗粒上的氧化钴溶解在硫酸铵亚铁(II)的水溶液中，并将所得的溶液使用高锰酸钾水溶液进行滴定。(将这种滴定的滴定量示为 B 值)

30 在另一方面，独立地进行空白滴定，将上述硫酸铵亚铁溶液使用上述高锰

酸钾溶液进行初始滴定。(将这种滴定的滴定量示为 A 值)

数值 A 和数值 B 之间的差对应的是粘结在氢氧化镍颗粒上氧化钴中 Co(III)氧化物的含量, 其使在硫酸铵亚铁的水溶液中的 Fe(II)转变为 Fe(III), 因此从这一数值(数值 A 和数值 B 之差)可以计算 Co(III)氧化物的摩尔数。

- 5 再者, 当将粘结在氢氧化镍颗粒上的所有氧化钴示为 100%时, 从 100%减去 Co(III)氧化物的摩尔分数所获得的数值就是 Co(II)氧化物的摩尔百分数。

这样, 本发明的 Co(II)氧化物不必是具有精确二价钴的氧化物, 并且包括具有低价的氧化钴, 例如, 1.9 或 2.1 价和高价如 2.6 或 2.7 价钴的氧化物。就是 Co(II)氧化物是一种 Co 的化合价低于 3 的氧化物。

- 10 上述 Co(II)氧化物的含量可以通过控制在下面提及的活性物质生产过程中所使用的钴化合物的氧化, 将其调整为二价状态的氧化物占钴氧化物的 20~40%摩尔。以后, 将这样生产的活性物质称之为“活性物质 I”。

- 另外, 在下面的活性物质生产中, 上述 Co(II)氧化物的含量可以通过使所有使用的钴化合物保持为具有化合价约 3 的高氧化态的氧化物, 并将这种钴化合物混入预定量的 Co(II)氧化物以使二价钴的浓度变为 20~40%摩尔。以后, 这样生产的活性物质称之为“活性物质 II”。

顺便, 考虑氢氧化镍的利用率, 在晶体中质子的扩散通常是速度控制因素。在其晶体中具有大的质子扩散的氢氧化镍通常展现出高的利用率。

- 20 通过使氢氧化镍晶体应变可以促进质子扩散。例如, 处于应变状态下的氢氧化镍晶体, 通过粉末 X-射线衍射所测得的(101)晶面的衍射峰的半高宽值是宽大的, 其展现出大的质子扩散。

特别是, 优选处于应变状态下的氢氧化镍颗粒, 通过粉末 X-射线衍射所测得的(101)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.8^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ 或更高, 因为其作为活性物质可以改善其利用率。

- 25 用于本发明的氢氧化镍颗粒可以是纯氢氧化镍, 但是优选氢氧化镍颗粒与 Co 和锌(Zn)或和钇(Y)一起形成低共熔混合物, 以及 Co 在氢氧化镍的低共熔混合物中的含量为 2%重量或更低。

- 30 Zn 和 Y 在高温环境下分别都能抑制氢氧化镍析氧的电位下降。再者, Co 的作用是降低氢氧化镍的充电电位。因此, 当氢氧化镍与这些组分一起形成低共熔混合物而用作活性物质时, 正极的氧过电压就增加, 这样使增加充电效率

成为可能。

另外，通过使氢氧化镍与上述组分形成低共熔混合物，可以抑制由于充电-放电操作而产生的正极的膨胀。从而可以改善电池的充电-放电循环特征。与 Y 形成低共熔混合物能有效地抑制在高温环境下氧气产生电位的下降，以及

5 形成低共熔混合物能有效地获得抑制正极膨胀的效果。

一般地，当氢氧化镍与其它元素形成低共熔混合物时，所生成的晶体的应变就变大。但是，当氢氧化镍与 Zn 形成低共熔混合物时，所生成的晶体的应变就变小并且增加了结晶性，因此，活性物质的利用率趋于下降。

因此，在上述优选的氢氧化镍颗粒中，通过与 Co 形成低共熔混合物可以保证晶体有适当应变，并弥补由于与 Zn 形成低共熔混合物而使利用率下降的趋势，其结果是，改善利用率和改善充电-放电循环特征都能实现。

10

优选在上述状态下晶体的应变量为使其中(101)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.8^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ 或更高。

当在氢氧化镍颗粒的低共熔混合物中 Co 的含量高于 2% 重量时，在下面的加热氧化中，在碱性水溶液存在下将 Co 化合物加入到上述氢氧化镍颗粒中，或通过将 Co 化合物初步涂敷在氢氧化镍颗粒上而获得的颗粒，在低共熔混合物中的 Co 与碱反应大大增加了结晶化，从而导致利用率降低。例如，在氢氧化镍颗粒中 Co 在低共熔混合物的含量高于 2% 重量时，在加热氧化处理后，其(101)晶面的衍射峰的半高宽值降低为 $0.6^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ ，导致利用率降低。

15

20 于这个原因，优选在低共熔混合物中 Co 的含量限制在 2% 重量或更低。

下面，对用于生产本发明的活性物质的方法进行说明。

作为生产本发明的活性物质的原料，例如，使用的是由每一个氢氧化镍颗粒表面具有 Co 化合物如氢氧化钴、糊膏组成，其是通过将氢氧化镍颗粒加入到 pH 值控制在 11~13 之间的碱性水溶液中，并将硫酸钴的水溶液缓慢地加入其中而获得的。另外，颗粒混合物是已经加入了金属钴或钴化合物如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO_3 、 Co_3O_4 、CoO 或它们的混合物的氢氧化镍颗粒，可以优选使用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 CoO。

25

在这种情况下，在上述颗粒中优选金属钴或钴化合物的含量(指 Co 的重量)为 1.0% 重量或更高。当该含量低于 1.0% 重量时，其上载有所获得的活性物质的正极的导电性就不能满意得到保证，因此就不能希望其改善活性物质的利用

30

率。

然后，将上述原料装入搅拌容器中，并将碱性水溶液喷淋或滴入该体系中，同时在氧气特别是空气的存在下彻底地混合和搅拌，使原料和碱性水溶液互相混合均匀。在这种情况下，同时在氧气的存在下对混合和搅拌的体系进行加热。

5 在这种情况下，可以用作碱性水溶液的有氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、或这些溶液的混合物和氢氧化锂水溶液。

在这种方法中，一部分钴化合物作为络合物离子溶解在热的碱性水溶液中，并且所生成的离子湿润氢氧化镍颗粒的表面并涂敷在其表面上。

另外，由于氧气和加热的共存，随着碱性水溶液中水的蒸发，涂敷的 Co
10 络合物离子再沉积和氧化。所获得的导电钴氧化物含有更高价的 Co 的氧化物其涂敷在氢氧化镍颗粒表面，从而形成高导电性的基体。

优选所使用的碱性水溶液的浓度调整在 1~14M 之间。当浓度低于 1M 时，钴化合物的溶解性变差，使高导电性的钴氧化物基体不能满意地形成。在另一方面，当浓度高于 14M 时，碱性水溶液的粘度太高和碱性水溶液在氢氧化镍
15 颗粒之间的渗透性变差，致使加入的钴化合物不能满意地溶解在碱性水溶液中。

再者，考虑加热方法，没有特别的限制，并且例如可以提及一种加热方法是从外面加热混合和搅拌的体系、一种加热混合和搅拌的体系的方法例如可以直接吹入热空气、和一种加热混合和搅拌的体系的方法是通过磁控管的微波辐
20 射加热该体系、或辐射如红外线辐射、远红外线辐射等等。在这些方法中，从改善活性物质的利用率观点看，微波辐射加热的方法是有优点的。

特别是，微波不需要传热介质，并且振动与混合和搅拌体系共存的水分子而均匀地加热氢氧化镍颗粒。因此，在氢氧化镍颗粒表面形成的导电基体的前体(Co 络合物离子)也在这样均匀加热的状态下氧化，致使构成导电层的氧化钴
25 能够在氢氧化镍颗粒表面均匀地形成。另外，认为微波辐射具有增加氢氧化镍颗粒表面活性的作用，其是通过给予能量或使微孔的形态变化而给氢氧化镍颗粒的晶体结构引入缺陷。通过这种微波辐射的热处理混合和搅拌的体系可以进行约 20 分钟。

另外，通过磁控管的微波辐射的加热方法是最优选的，因为其能量效率是
30 高的，并且在短时间内可以将反应体系加热到预定温度，以及其高速的应变性

是很好的，还有，能够均匀地加热整个反应体系。可以结合微波辐射加热的方法和对流或传热的方法对反应体系进行热处理。

再者，优选混合和搅拌体系的热处理温度为 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。当温度低于 40°C 时，体系所含有的钴化合物溶解在碱性水溶液的含量就降低，并且，碱性水溶液的蒸发速度就降低，这样就很难形成高导电性的钴氧化物，致使活性物质的利用率不是太高。在另一方面，当温度高于 150°C 时，在碱性水溶液到达氢氧化镍颗粒和钴化合物的混合体系之前，碱性水溶液中的水就会产生不利的蒸发，这样钴化合物的溶解度急剧降低，并如上面的情况一样，很难形成高导电性的钴氧化物的基体，致使活性物质的利用率不是太高。另外，钴化合物的氧化可能继续进行并使在钴氧化物中 Co(III) 氧化物的比率为 100% ，致使活性物质的利用率不能增加。

这样，就生产出了本发明的活性物质 I。

在上述的活性物质生产中，通过适当选择热处理的条件，可以将 Co(II) 氧化物在钴氧化物中的含量调整在 $20\sim 40\%$ 摩尔之间。

例如，当以微波辐射加热的方法进行处理时，通过适当选择磁控管的输出量、热处理温度、热处理时间、所使用的碱性水溶液的浓度等可以调整钴络合物离子的氧化程度。

特别是，通过使用浓度为 $1\sim 14\text{N}$ 作为碱性水溶液、将磁控管的输出量调整在 $0.05\sim 0.5\text{Kw/1Kg}$ 的原料、将热处理温度调整在 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 以及搅拌和混合约 $1\sim 30$ 分钟时， Co(II) 氧化物的含量可以调整在 $20\sim 40\%$ 摩尔之间。

活性物质 II 的生产可以通过如下进行。

首先，根据活性物质 I 的生产方法，生产出每一个氢氧化镍颗粒表面都粘结着钴氧化物。在这种情况下，所有加入的钴化合物可以转变成三价钴的氧化物和一部分钴化合物可以保留为 Co(II) 氧化物。

然后，以预定的含量将氢氧化镍颗粒和 Co(II) 氧化物颗粒混合在一起。因此，当所有粘结的钴氧化物是三价的时，氧化钴的化合价被 Co(II) 氧化物所稀释，致使混合后的氧化钴的总化合价低于 3。在该情况下，调整混入 Co(II) 氧化物的含量，在所获得的混合物中二价钴的氧化物含量(摩尔%)可以为 $20\sim 40\%$ 摩尔。

下面，以圆柱形镍-氢二次电池为例叙述本发明的碱性二次电池。

在图 1 中, 在一端密封的圆柱形电池箱 1 中容纳有电极组 5, 其由通过将下面涉及的镍电极(正极)2、下面涉及的隔膜 3 和吸着氢的金属合金(储氢金属合金中)电极(负极)4 一起层压形成薄片所获得的螺旋状薄板构成。另外, 将负极 4 放置在电极组 5 的最外层, 使其与电池箱 1 导电连接, 并且将电极组 5 的底部放置在电池箱 1 底部的绝缘片 6 上。

环形绝缘垫圈 7 放置在电池箱 1 开口上部的内侧, 以及将中央具有孔 8 的盘状密封片 9 以这样的状态放置使其外缘与绝缘垫圈 7 内啮合, 并通过在电池箱 1 的上开口部分向内填以绝缘垫圈 7 的方式将密封片 9 气密性地密封在电池箱 1 的上部。

另外, 连线 10 提供在电极组 5 的上部并焊接在密封片 9 的下表面。然后, 将由橡胶制成的安全阀 11 放置在密封片 9 的中央孔 8 上面以将其覆盖, 这样帽形的正极端 12 焊接在密封片 9 上以覆盖安全阀, 致使电极组密封在里面。

电极组 5 的正极 2 是如下生产的。首先, 将本发明的上述活性物质、一种粘结剂如羧甲基纤维、甲基纤维、聚丙烯酸钠、聚四氟乙烯或羟丙基甲基纤维素在水中一起捏合以制成一粘状糊膏。基于活性物质的重量, 优选加入的粘结剂含量为 0.1~2.0%重量。

然后, 将糊膏施加在如具有三维结构的导电核心物质上, 例如多孔的镍基体上、网状烧结金属纤维基体、或通过无纺布电镀镍而获得的电镀毡基体, 然后将糊膏干燥, 如果需要可以进行压模以形成具有预定厚度的正极片。在这种情况下, 作为导电核心物质的二维基体如开孔金属或多孔金属、或开孔金属的开口部分具有毛刺结构的二维半的基体也可以使用。

接下来, 通过下面的方法生产负极 4, 其中将吸着氢的金属合金、一种粘结剂和一种导体以预定的含量与水混合以制备一种糊膏, 并将糊膏施加在上述导电核心物质上, 然后将其干燥和成形。

关于所使用的吸着氢的金属合金, 对其没有特别的限制, 只要其能电化学地吸着氢在其中, 并能从中释放氢, 例如可以提及的有 LaNi_5 、 MmNi_5 (Mm 代表一种密铈合金)、 LmNi_5 (Lm 代表一种富镧的密铈合金)、通过由 Al、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、B 或其它替换部分 Ni 而获得的多元素金属、TiN、TiFe、MgNi 或这些物质的混合体。特别是, 从在充电-放电循环中抑制粉碎以改善电池的循环寿命性能上考虑, 优选具有下面表达式的吸着氢的金属合金:

$\text{La}_w\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ (w 、 x 和 y 表示满足下面关系式的原子比: $5.00 \leq w+x+y \leq 5.5$)。

另外, 作为粘结剂, 在上述生产正极 2 中所使用的各种聚合物都可以使用, 并基于储氢的金属合金的重量, 优选加入的粘结剂的含量为 0.1~5%重量。

作为导电体例如可以提及的有碳黑、石墨粉等, 并基于储氢的金属合金的
5 重量, 优选加入的导电体的含量为 0.1~4.0%重量。

另外, 作为隔膜 3 可以提及的是一种聚烯烃纤维的无纺布, 如聚丙烯纤维、聚乙烯纤维等、一种尼龙纤维的无纺布、和这些纤维的混合织物。再者, 假如需要可提及的是将其进行亲水性处理。特别优选纤维表面进行了亲水性处理的聚烯烃纤维无纺布。

10 作为放置在电池内的碱性电解质溶液, 例如氢氧化钠和氢氧化锂的混合水溶液、氢氧化钾和氢氧化锂的混合水溶液、氢氧化钠及氢氧化钾和氢氧化锂的混合水溶液都可以使用。

在上述的镍-氢二次电池中, 通过使用下面的正极活性物质和含有氢氧化锂的碱性电解质溶液, 不仅能抑制电池内压的产生, 而且能以高速率进行初始充
15 电。

在这样的电池中, 首先, 作为正极活性物质使用了每一个氢氧化镍颗粒表面涂敷有含钠的钴氧化物, 其中部分钴氧化物是 Co(II) 氧化物。

特别是, 活性物质 I 是通过下面方法生产的, 使用氢氧化钠作为碱性水溶液, 并使氢氧化镍颗粒和金属钴或 Co(II) 化合物的混合和搅拌体系在氧气存在
20 下进行上述的碱性热处理, 通过调整热处理条件使其中的部分金属钴或 Co(II) 化合物保留为 Co(II) 氧化物。

在这种方法中, 氢氧化镍颗粒表面涂敷有钴氧化物, 并同时所使用的氢氧化钠的钠组分也带入了钴氧化物中, 而形成导电的含钠的钴氧化物。

另外, 活性物质 II 是通过下面的方法获得的, 通过碱性热处理使每一个氢
25 氧化镍颗粒表面粘结着含钠的钴氧化物, 并将其与预定含量的金属钴或钴化合物颗粒混合在一起。

在这些活性物质 I 和 II 的每一种中, 基于活性物质的总重量, 以钴重量计含钠的钴氧化物优选为 0.5~20%重量。

在含钠的钴氧化物含量低于 0.5%重量(以钴重量计)的活性物质中, 在使用
30 这种活性物质所制备的正极上形成的导电基体的含量就下降, 导致很难增加活

性物质的利用率。在另一方面，以钴重量计该含量高于 20%重量，在活性物质 I 和 II 的每一种中，氢氧化镍颗粒的相对重量比就下降了，使用这种活性物质生产的正极并装入电池中使电池的放电容量下降。

另外，含钠的钴氧化物中的钠组分，其对改善含钠钴氧化物的导电性有贡献，因此，基于每一种生产的活性物质 I 和 II 的总重量，优选钠组分的含量为 0.05~5%重量。

当钠组分的含量低于 0.05%重量时，氢氧化镍颗粒表面上的含钠的钴氧化物的导电性就不足，导致很难获得改善活性物质利用率的效果。在另一方面，当钠组分的含量高于 5%重量时，其不仅改善含钠钴氧化物导电性达到极限，而且，当通过将活性物质与水捏合在一起生产糊膏时，钠还从制备的正极糊膏中溶解析出，而抑制糊膏中粘结剂的粘结功能，这样，致使很难调整糊膏的粘结性。

在使用活性物质 II 生产正极的情况下，一旦电池组装起来，金属钴或 Co(II)化合物溶解在碱性电解质溶液中形成相应的络合物离子，并转入导电基体。因此，与使用活性物质 I 生产正极的情况相比，其导电性能进一步改善，并且能增加改善活性物质利用率的效果。

另外，在活性物质 II 的情况下，在组装电池的最初活化时，少量的金属钴或 Co(II)化合物转变成络合物离子并向负极扩散。特别是，当电池放置在高温环境下，将显著发生上述扩散现象。然而，尽管还不能说明反应的机制，Co 组分向负极(储氢的金属合金)的扩散抑制了在碱性电解质溶液中储氢的金属合金溶解组分的溶解，并增加了反应性和负极表面的气体吸附率，并且这些结果是，改善了利用率和抑制了电池内压的产生。

必须注意的是，通过在负极(储氢的金属合金电极)制备中掺入适当数量的 Co 组分或当制备时配入 Co(II)化合物也可以获得同样的效果。

在这种镍-氢二次电池中，优选使用含有氢氧化锂的碱性电解质溶液。

例如，特别是氢氧化钠和氢氧化锂的混合水溶液、氢氧化钾和氢氧化锂的混合水溶液、氢氧化钠和氢氧化钾及氢氧化锂的混合水溶液等都可以使用。

认为氢氧化锂具有吸附在电极表面抑制电极外表面组分的溶解或弱化反应如还原反应等的功能。再者，在碱性电解质溶液中氢氧化锂的含量调整在 0.3~1.2M 之间。

当氢氧化锂的含量低于 0.3M 时,在该情况下,电池长时间放置后,活性物质中的含钠钴氧化物晶体将降解或还原,致使活性物质的利用率下降。在另一方面,当氢氧化锂的含量高于 1.2M 时,氢氧化锂不仅进入含钠钴氧化物的表面而且深入含钠钴氧化物的晶体内部,并且在电池的充电-放电过程中使含钠钴氧化物的结构改变,使导电基体损坏。

另外,对于使用了这种活性物质和含有氢氧化锂的碱性电解质溶液的镍-氢二次电池,特别是使用了活性物质 II(涂敷有含钠的钴氧化物和金属钴或 Co(II)化合物颗粒的氢氧化镍颗粒的混合物)组装成电池后,该电池可以在 40~100℃ 的温度环境下放置 1 天或更长的时间。

通过使电池进行这样的处理,能促进加入到活性物质中的 Co(II)化合物溶解在碱性电解质溶液中,并且在这种独特的方法中,形成了上述导电基体的前体。

实施例

实施例 1~3 和比较实施例 1 和 2

(1) 活性物质的制备

首先,在提供的氢氧化镍颗粒中低共熔混合物中分别含有 5%重量的锌(Zn)和 1%重量的钴(Co),通过粉末 X-射线衍射测得其(101)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.8^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$,以及通过粉末 X-射线衍射测得氢氧化钴颗粒的(001)晶面的衍射峰的半高宽值为 $0.2^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ 。

随后,将 5 份重量的氢氧化钴颗粒加入到 100 份重量的氢氧化镍颗粒中,并将所产生的混合物装入普通的混合器中,并在 25℃ 下混合 2 分钟。

然后对所生成的混合粉末进行如下的化合价分析。

取 1.0g 的混合粉末作为样品,并将该样品溶解在 25ml 的硫酸亚铁(II)铵的水溶液中,溶液的浓度为 0.05N,然后使用浓度为 1/40N 的高锰酸钾水溶液对所获得的溶液进行滴定。将这滴定值示为“B” ml。

在另一方面,进行空白滴定试验,使用上述的高锰酸钾水溶液对上述硫酸亚铁(II)铵水溶液进行滴定。该滴定值示为“A” ml。

然后,在 1.0g 的样品中被认为是三价金属的含量使用下面的公式滴定可以定量地确定:

$$(A-B) \times f \times 0.001473 \times 1.0g$$

(其中 f 表示浓度为 1/40N 的高锰酸钾水溶液因子)。

结果发现, 在加入的氢氧化钴中被认为是三价钴金属组分的含量低于 0.1 %重量。从这结果可以确认在混合粉末中三价的金属含量低于 0.1 %重量, 并且加入的氢氧化钴中几乎所有的钴组分是二价的。

5 下面, 对混合粉末进行氧化处理。

首先, 将 3Kg 的混合粉末作为一批, 并将一批装入具有微波辐射功能的混合器中(容量为 10L)。

然后, 将氢氧化钠水溶液喷入混合器中, 同时进行微波辐射并混合。在这种情况下, 对喷入的氢氧化钠水溶液的浓度和数量、磁控管的输出量和辐射时
10 间、搅拌时间等进行各种改变, 以形成各种形式的活性物质 I。

然后, 对每一种活性物质 I 用水冲洗, 直至冲洗水的 pH 值变为 7~8, 并将粘结在表面的碱性组分去除, 再对所生成的活性物质进行脱水和干燥处理。

随后对从批次中获得的每一种活性物质 I 以上述同样的方法进行化合价分析。

15 然后, 假设所有氧化了的组分是二价钴, 那么可以定量地确定未氧化的二价钴的数量则对应为上述化合价分析中滴定值 “B”, 通过计算就可获得上述确定的摩尔数值与氧化处理前钴的总摩尔数之比率(以百分数表示)。

然后从活性物质 I 中选择了 6 种活性物质示于表 1。

表 1

	活性物质的种类	钴(II)氧化物的含量 (mol%)
比较实施例 1	a 颗粒	0
实施例 1	b 颗粒	18
实施例 2	c 颗粒	27
实施例 3	d 颗粒	42
实施例 4	e 颗粒	59
比较实施例 2	f 颗粒	100(没有氧化处理)

20 (2) 电池的组装

使用上述活性物质 I 生产正极如下。

首先, 将 100 份重量的活性物质 I 掺入 0.2 份重量的羧甲基纤维、1.0 份重

量的聚四氟乙烯(PTFE)分散体(比重: 1.5; 固体含量: 60%重量)和 30 份重量的水, 然后将所得的混合物捏合, 以制备正极的糊膏。

将上述制备的糊膏填入具有孔隙率为 95% 平均孔径为 200 μ m 厚度为 1.5mm 的多孔镍片上, 然后将其干燥, 随后进行压延, 以制备 6 种用于具有理论容量为 3,800mAh 的 4/3A 电池的正极。

在另一方面, 通过如下生产负极。

首先, 将商购的密铈合金(Mm)及镍(Ni)、Co、锰(Mn)和铝(Al)以 4.0:0.4:0.3:0.3 的重量比混合, 将所得的混合物通过高频熔炼炉熔化。然后, 将熔化的金属冷却以制备成其中吸着氢的金属合金锭(储氢金属合金), 其成分为:
10 MmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}(Mm:密铈合金)。将铸锭粉碎并进行筛分, 从而获得粒度为 50 μ m 或更低的合金粉末。

将 95 份重量的该合金粉末掺入 1.0 份重量的羧甲基纤维、3.0 份重量的聚四氟乙烯(PTFE)分散体(比重: 1.5; 固体含量: 60%重量)、1.0 份重量的碳黑和 50.0 份重量的水, 从而制备负极预制糊膏。

15 将制备的糊膏施加在开孔率为 45% 的多孔镍片上, 并将其干燥, 随后进行压延, 从而生产储氢金属合金电极(负极)。

然后, 使用经亲水处理的聚丙烯无纺布作为隔膜, 并将 3.8ml 的氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂的混合水溶液作为碱性电解质溶液, 以及使用相应的每一种活性物质组装如图 1 所示结构的容量为 3,800mAh 尺寸为 4/3A 的 9 个圆柱形
20 镍-氢二次电池组。

1. 电池特性的评价

(1) 活性物质的利用率

首先, 将电池组在 25 $^{\circ}$ C 下时效 19 小时, 然后, 对相应所得的电池以 0.1CmA 的电流进行充电直至深度变为 150%, 再以 0.2CmA 的电流进行放电直至电压
25 变为 1.0V, 并对这种充电-放电操作重复 10 次, 在第 10 次循环后其放电容量是满意地稳定, 并计算出活性物质的利用率。作为最大值、最小值和平均值的结果示于表 2。

表 2

电池种类		活性物质的利用率(%)		
电池类型	掺入正极活性物质的类型	最大值	最小值	平均值(n=9)
电池 A	a 颗粒	106	100	105
电池 B	b 颗粒	110	107	108
电池 C	c 颗粒	110	108	109
电池 D	d 颗粒	111	108	109
电池 E	e 颗粒	111	109	110
电池 F	f 颗粒	112	109	110

从表 1 和 2 中可明显看出, 活性物质的利用率依赖于 Co(II)氧化物的含量, 并且 Co(II)氧化物的含量为 20%摩尔或更高的电池展现出高的利用率。

(2)过放电特征的评价

- 5 从电池 A~F 中每一种任选 3 个电池, 对每一个电池以 1.0CmA 的电流进行充电直至-dV 变为 10mV, 然后, 以 1.0CmA 的电流进行放电直至电压变为 1.0V, 并对这种充电-放电操作重复 3 次。将在第 3 次循环后的容量示为初始容量。然后, 将一个 2Ω的电阻连接在电池上, 并将电池进行短路一个月。再者, 对相应所得的电池以 1.0CmA 的电流进行充电直至-dV 变为 10mV, 然后, 以
- 10 1.0CmA 的电流进行放电直至电压变为 1.0V, 并对这种充电-放电操作重复 3 次。将在第 3 次循环后的容量示为过放电后的容量, 计算出该容量与初始容量的比率(%), 并将所得的数值示为过放电后的恢复率。

该结果示于表 3。

表 3

电池种类		过放电后的恢复率 (%,n=3 的平均值)
类型	所用的活性物质类型	
电池 A	a 颗粒	100
电池 B	b 颗粒	98
电池 C	c 颗粒	97
电池 D	d 颗粒	95
电池 E	e 颗粒	85
电池 F	f 颗粒	73

- 15 从表 1 和 3 中可明显看出, 在电池 E 和 F 中使用了含量高的 Co(II)氧化物

的活性物质，过放电后的恢复率明显下降。

其原因在于在初始充放电过程中电化学形成的 Co(III) 氧化物是不稳定的，以及由于短路的过放电使其转变成 Co(II) 化合物。因此， Co(II) 氧化物的含量必须调整在 40% 摩尔或更低。

5 (3) 内压力特征的评价

从电池 A~F 中每一种任选 3 个电池，将如图 1 所示的正极端 12 和由橡胶制成的安全阀 11 去除以使电池的顶部敞开。

然后，组装如图 2 所示的试验装置。特别是，这种试验装置包括由丙烯树脂制成的槽体 13 和帽盖 14，在槽体 13 的中央有一孔洞 15 用于容纳制成的 4/3 10 尺寸的电池，并将上述电池 16 放入孔洞 15 中。

帽盖 14 用作密封片，再者，帽盖 14 通过其上提供的压力探测器 17 而探测装入孔洞 15 中的电池 16 的内压力。

螺栓 20 和螺母 21 通过橡胶片 18 和 O 形环 19 将帽盖 14 气密性地固定在槽体 13 上。然后，穿过上述橡胶片 18 和 O 形环 19 从负极引出负极端 22 和从 15 正极引出正极端 23。

使用这种装置装入相应的电池，以 0.3CmA 的电流进行充电直至深度变为 450%，然后，测量电池的内压力。结果示于表 4。

表 4

电池类型		电池内压力($\times 10^5 \text{Pa}$, $n=3$ 的平均值)
种类	所使用活性物质的种类	
电池 A	a 颗粒	15
电池 B	b 颗粒	7
电池 C	c 颗粒	5
电池 D	d 颗粒	5
电池 E	e 颗粒	4
电池 F	f 颗粒	3

从表 1 和 4 显示出，使用了不含有 Co(II) 氧化物的活性物质的电池 A 其内 20 压力非常高，并且 Co(II) 氧化物的含量(摩尔%)越高，电池的内压力就越低。

其原因如下。当 Co(II) 氧化物的含量低时，溶解在碱性电解质溶液中 Co(II) 氧化物的绝对数量就少，这样，在正极上不能理想地形成基体，并且没有发生

钴组分向负极的迁移,从而导致吸附气体能力降低。因此,Co(II)氧化物的含量必须调整为 20%摩尔或更高。

(4)充电-放电循环特征的评价

从电池 A~F 中每一种任选 3 个电池,并进行如下的充电-放电循环试验,

- 5 以 1.0CmA 的电流进行充电直至-dV 变为 10mV,然后,以 1.0CmA 的电流进行放电直至电压变为 1.0V,并对这种充电-放电操作重复 500 次。

在第一次循环后将展现电池的最高活性物质利用率的平均值($n=3$)示为 100%的容量,并且将其它电池的容量表示为对该 100%容量的相对容量值,以及每 100 个循环后的结果示于表 5。

- 10 另外,测量相对应的每一个电池在 500 个循环前后的重量降低值,并且作为平均值的结果示于表 5 中。

表 5

电池		充电-放电循环特征(%)						重量降低值(g)
类型	使用活性物质的类型	第一次循环后	第 100 次循环后	第 200 次循环后	第 300 次循环后	第 400 次循环后	第 500 次循环后	
电池 A	a 颗粒	95	85	70	60	55	50	0.14
电池 B	b 颗粒	98	96	92	87	80	75	0.06
电池 C	c 颗粒	98	97	94	88	82	79	0.05
电池 D	d 颗粒	98	97	94	89	82	80	0.05
电池 E	e 颗粒	99	97	95	90	83	85	0.05
电池 F	f 颗粒	100	98	96	93	85	82	0.04

- 如表 1 和 5 显示,在电池所使用的活性物质中 Co(II)氧化物的含量越高,容量的降低程度就越低,或容量就越高,以及电池重量的降低就越小。相比较,
- 15 使用不含有 Co(II)氧化物的活性物质不仅容量显著降低,而且电池重量的减少量也是大的。

- 其原因如下。如实施例 1~3,当粘结在氢氧化镍颗粒表面的 Co(II)氧化物含量低时,溶解在碱性电解质溶液中 Co(II)氧化物的数量就显著降低。因此,连接复合氢氧化镍颗粒或复合氢氧化镍颗粒与导电核心物质的导电基体,其在
- 20 电池生产过程中是互相物理地分开的,而其在电池生产后不能再形成,致使反

应不能均匀地进行，而导致利用率的下降。再者，这招致电池中产生气体的数量增加并使负极吸附气体能力的降低，而致使产生内部压力。

产生内部压力的结果也可以从表中所示的充电-放电循环试验前后的重量减少上看出。气体的产生是由于在充电时附反应而产生的碱性电解质溶液的分解。换言之，气体导致产生内部压力，表明碱性电解质溶液从电池中消失，并使溶液的电阻增加而使放电操作的电压下降，从而导致容量的下降。

为了获得很好的充电-放电循环特征，希望 Co(II)氧化物的含量为 20% 摩尔或更高。

实施例 4~6 和比较实施例 3 和 4

10 将 Ni、Zn 和 Co 溶解在硫酸的水溶液中，并将所得溶液的温度调整到 40℃ 并滴定加入到对流的氢氧化钠水溶液中。使用铵盐将所得溶液的 pH 值调整为约 11，从而制备球形的氢氧化镍颗粒。在这种情况下，溶解的 Ni、Zn 和 Co 的数量可以进行各种改变，从而形成如表 6 所示的 5 种具有不同 Zn 和 Co 含量的氢氧化镍颗粒低共熔混合物。然后，通过粉末 X-射线衍射测量这些相应的每一种氢氧化镍颗粒的(101)晶面的衍射峰的半高宽值。

然后，按实施例 1 的同样条件，使用上述氢氧化镍颗粒制备活性物质 I。对每一种制备的活性物质测量其 Co(II)氧化物的摩尔%，结果发现，在所有的活性物质中其含量为 20% 摩尔。

20 然后，按实施例 1~3 的同样方法计算在活性物质 I 中 Co(II)氧化物的含量(摩尔%)，以及也通过粉末 X-射线衍射测量其(101)晶面的衍射峰的半高宽值。

接着，使用这些活性物质按实施例 1~3 的同样条件制备电极，再使用这些电极中的每一种电极按实施例 1~3 的同样方法组装 3,800mAh 尺寸为 4/3A 的三个镍-氢二次电池。

25 然后，对这些电池中的每一个按实施例 1~3 的同样方法计算出活性物质的利用率。

其结果总结在表 6 中。

表 6

	电池种类	所用活性物质			(101)晶面的衍射峰的半高宽值 $^{\circ}2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$		活性物质的利用率 (%)
		类型	低共熔混合物中 Zn 的含量(% 重量)	低共熔混合物中 Co 的含量(% 重量)	氧化处理之前	氧化处理之后	
比较实施例 3	电池 G	g 颗粒	5	0.8	0.93	0.9	109
实施例 4	电池 H	h 颗粒	5	1.4	0.8	0.91	109
实施例 5	电池 I	i 颗粒	5	2	1.01	0.82	105
实施例 6	电池 J	j 颗粒	5	2.4	1.01	0.73	102
比较实施例 4	电池 K	k 颗粒	5	2.8	1.03	0.62	100

如表 6 所示, 当使用低共熔混合物中含 Co 量为 2% 重量或更低的氢氧化镍颗粒时, 活性物质的利用率就增加。

另外, 当低共熔混合物中 Zn 含量保持为 5% 重量而 Co 含量增加时, 在氧化处理之前, 氢氧化镍颗粒的(101)晶面衍射峰的半高宽值变大。但是, 在氢氧化镍颗粒氧化处理之后, 当低共熔混合物中 Co 的含量为 2% 重量或更高时, 活性物质粉末的(101)晶面衍射峰的半高宽值显著降低。

这其中的原因, 不仅是在生产活性物质过程中加入的氢氧化镍颗粒的 Co 组分, 而且在氢氧化镍颗粒的低共熔混合物中原先存在的 Co 组分, 在氧化处理过程中都增加了所生产的活性物质的结晶度。因此被认为是, 质子扩散被抑制而致使活性物质的利用率下降。

因此, 在氢氧化镍颗粒的低共熔混合物中, 优选 Co 的含量为 2% 重量或更低。

实施例 7 和 8

按实施例 4~6 的同样方法生产球形氢氧化镍颗粒, 其中低共熔混合物中分别含有 5% 重量的 Zn 和 1.4% 重量的 Co, 以及球形氢氧化镍颗粒的低共熔混

合物中分别含有 5%重量的 Zn、1.4%重量的 Co 和 0.4%重量的 Y。将前者颗粒称之为“1 颗粒”，后者颗粒称之为“m 颗粒”。

将这两种氢氧化镍颗粒按实施例 1 同样的条件对其进行氧化处理以制备活性物质。这两种活性物质都含有 20%摩尔的 Co(II)氧化物，并且 1 颗粒的(101)晶面衍射峰的半高宽值为 $0.91^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ ，而 m 颗粒的为 $0.90^\circ/2\theta(\text{Cu-K}\alpha)$ 。

使用这些活性物质，按实施例 1 同样的方法生产两种电池组，并使用这些电池组组装三个镍-氢二次电池，其每一个电极为 $4/3$ 的尺寸以及 3,800mAh。使用 1 颗粒组装的电池称之为“电池 L”，以及使用 m 颗粒组装的电池称之为“电池 M”。

将这些电池组在 25°C 下时效 19 小时，并将所得的电池在 25°C 的大气中以 0.1CmA 的电流进行充电直至深度变为 150%，以及以 1.0CmA 的电流进行放电直至电压变为 1.0V，并重复这样的充电-放电操作，将在第 10 个循环后电池的容量(其放电容量是稳定的)看作是电池在 25°C 大气中的充电容量。

然后，在 55°C 大气中，以 0.1CmA 的电流进行充电直至深度变为 150%，并将电池在 25°C 的大气中放置 5 小时，确认电池的温度达到 25°C 。然后，以 1.0CmA 的电流进行放电直至电压变为 1.0V，并将这时的容量看作是电池在 55°C 的大气中的充电容量。计算后者的充电容量与前者的充电容量比率(%), 将计算值示于表 7 作为电池的高温充电效率。

表 7

	电池类型	高温充电效率(%)
实施例 7	电池 L	70
实施例 8	电池 M	90

如表 7 所表明，使用由 Y 和氢氧化镍颗粒形成的低共熔混合物的活性物质生产的电池 M，其高温充电效率得到显著改善。

从对应于每一个电池 L 和 M 的 55°C 大气下的充电曲线看，比较电池 L 和 M 之间的氧过电压之差，其结果是，电池 M 的氧过电压之差比电池 L 的高 13mV。这结果支持了，在充电时抑制由于氧气的产生而造成充电能量的损失，从而改善高温充电效率的结论。

这样，通过使用 Y 与氢氧化镍形成低共熔混合物的氢氧化镍颗粒，以提高高温充电效率。

实施例 9~12 和比较实施例 5~7

1. 活性物质的制备

将平均粒度为 $10\mu\text{m}$ 的氢氧化镍颗粒与平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 的氢氧化钴粉末以 10:1 的重量比进行混合, 并将所得的混合粉末放入流化粉碎装置中, 将浓度为 8N 的氢氧化钠水溶液喷淋其上并将其搅拌以使其完全混合, 同时使用 1KW 的磁控管微波辐射混合和搅拌的体系使其加热到约 100°C 并保持 20 分钟。

通过电子扫描电镜(SEM)-能量散射谱(EDS)对所得粉末进行定性分析, 结果确认, 在氢氧化镍颗粒表面上有含钠的钴氧化物薄膜存在。另外, 使用双感应等离子体(ICP)发射光谱分析仪对含钠的钴氧化物进行定量分析, 结果发现, 钴组分的含量为 10%重量和钠组分的含量为 0.5%重量。

将这种粉末称之为活性物质 A。

然后, 将活性物质 A 和平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 的一氧化钴粉末以 100:1 的重量比进行混合, 从而制备活性物质。将这种粉末称之为活性物质 B。

2. 正极的制备

将 100 份重量的上述制备的活性物质掺入 0.25 份重量的羧甲基纤维、0.25 份重量的聚丙烯酸钠、3 份重量的聚四氟乙烯和适量的水, 然后将所得的混合物揉合, 以制备糊膏。

然后将上述制备的糊膏填充到镍纤维基体上, 并将其干燥, 随后进行压延, 以生产正极。

将使用了活性物质 A 制备的正极称之为正极 A, 以及使用了活性物质 B 制备的正极称之为正极 B。

为了比较, 将 100 份重量的平均粒度为 $10\mu\text{m}$ 的氢氧化镍颗粒掺入平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 的一氧化钴粉末、0.25 份重量的羧甲基纤维、0.25 份重量的聚丙烯酸钠、3 份重量的聚四氟乙烯和适量的水, 然后将所得的混合物揉合, 以制备糊膏, 将制备的糊膏填充到镍纤维基体上, 并将其干燥, 随后进行压延, 以生产正极。这种正极称之为正极 C。

3. 负极的生产

将成分表达式为: $\text{LmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Lm 是富镧的密排合金) 的储氢的金属合金机械粉碎, 并将 100 份重量的所得合金粉末掺入 0.5 份重量的聚丙烯酸钠、0.125 份重量的羧甲基纤维、1.5 份重量(指固体的含量)的聚四氟乙烯分散体、1

份重量的碳黑和 50 份重量的水，然后将所得的混合物彻底揉合，以制备糊膏，将制备的糊膏施加到多孔的镍片上，并将其干燥，随后进行压延，以生产负极。这种负极称之为负极 A。

另外，除了再加入 0.1 份重量的平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 的氢氧化钴粉末外，按负极 A 情况完全相同的方法生产负极。这种负极称之为负极 B。

4. 镍-氢二次电池的生产

按表 8 所指明的将正极和负极组合在一起，并将经过亲水处理的由聚丙烯无纺布制成的隔膜放置在正极和负极之间，以构成电极组，并将电极组放入电池箱中，再将表 8 所指成分的碱性电解质溶液倒入其中，从而组装具有图 1 所示结构的圆柱形镍-氢二次电池(4/5A 尺寸)。

将组装的电池在 60°C 的环境下放置 1 天，然后以 0.5CmA 充电 150%，并以 0.5CmA 进行放电直至电压为 1V，从而有效活化电池。

5. 电池的性能

对每一个电池以 0.1CmA 进行充电，并以 0.2CmA 进行放电直至电压为 1V，测量放电容量，并通过理论容量确定活性物质的初始利用率。

另外，将放电状态下的电池在 65°C 的环境下放置 1 个月，然后在 25°C 的环境下以 0.1CmA 充电 15 小时以上使其 150% 充电，并以 0.1CmA 进行放电直至电压为 1V。然后以 1.0CmA 充电 1.5 小时，并以 1.0CmA 进行放电直至电压为 1V，并对这种充电-放电操作重复 3 次。测量第 3 次循环后的放电容量并将其示为恢复容量，将恢复容量除以初始容量以获得容量恢复率(%)。

所有结果总结在表 8。

表 8

	电池部件			电池的特性	
	所用正极	所用负极	碱性电解质溶液	活性物质的利用率(%)	容量恢复率(%)
实施例 9	正极 A	负极 A	7M KOH+1M LiOH	97	99
实施例 10	正极 B	负极 A	7M KOH+1M LiOH	102	98
实施例 11	正极 A	负极 B	7M KOH+1M LiOH	99	99
实施例 12	正极 B	负极 B	7M KOH+1M LiOH	100	99
比较实施例 5	正极 C	负极 A	7M KOH+1M LiOH	100	74
比较实施例 6	正极 C	负极 A	只有 8M KOH	99	72
比较实施例 7	正极 A	负极 A	只有 8M KOH	98	79

表 8 表明如下。

(1) 对实施例 9 和比较实施例 5 进行比较, 可以发现, 尽管使用了同样的正极和碱性电解质溶液, 但是实施例 9 的电池的容量恢复率明显得到改善。这表明是通过使用活性物质 A 生产的正极而获得的效果。

(2) 如从实施例 9 与比较实施例 7 的比较中所表明的, 可以发现, 尽管使用了同样的正极和负极, 但是实施例 9 的电池的容量恢复率明显得到改善。这表明是通过在碱性电解质溶液中加入 LiOH 而获得的效果。

(3) 实施例 9 与实施例 10~12 的不同是, 用于正极的活性物质在实施例 9 中后续没有加入钴组分, 而实施例 10~12 的正极或负极中后续加入了钴组分。另外, 与实施例 9 相比, 在实施例 10~12 中的任意的活性物质的利用率是高的。其原因可以认为是, 后续加入的钴组分抑制了负极成分的溶解, 这样就防止了正极受负面影响。再者, 也可以认为是, 通过后者的正极中后续加入的钴组分而形成了导电基体, 从而改善了活性物质的利用率。

15 实施例 13~18

使用正极 B 组装实施例 10 的电池。然后将该电池在表 9 所示的环境温度下放置 1 天, 并在 25℃下放置 3 小时, 再对相应所得的电池以 0.1CmA 充电直至深度变为 150%, 并以 1.0CmA 进行放电直至电压为 1V, 并对这种充电-放电操作重复 10 次。测量第 10 个循环后活性物质的利用率和当后者以 0.3CmA 充电 150%时电池的内压力。结果示于表 9。

表 9

	放置的温度(°C)	电池的特性	
		活性物质的利用 率(%)	电池的内压力(最 大值: $\times 10^5 \text{Pa}$)
实施例 13	25	100	7
实施例 14	40	101	6
实施例 15	60	102	4
实施例 16	80	101	4
实施例 17	100	100	3
实施例 18	120	96	3

如表 9 所表明, 当组装电池后的初始充电放置的温度增加时, 在充电时电池的内压力降低。其原因可以认为是, 尽管是少量的后续加入的钴组分溶解出并向负极扩散, 并提高负极表面的反应性, 从而增加气体吸附速率。

- 5 但是, 当放置温度高于 100°C 时, 发生了活性物质的利用率的下降。其原因可认为是, 钴组分和氢氧化镍颗粒结合非常牢, 致使氢氧化镍的可逆性变差。

通过结合使用碱性处理了的储氢的金属合金生产的负极和正极 B 组装实施例 10 的电池, 并在同样的充电状态下在 60°C 的环境下放置 1 天, 在同样的条件下测量电池的内压力, 其结果是最大内压力为 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

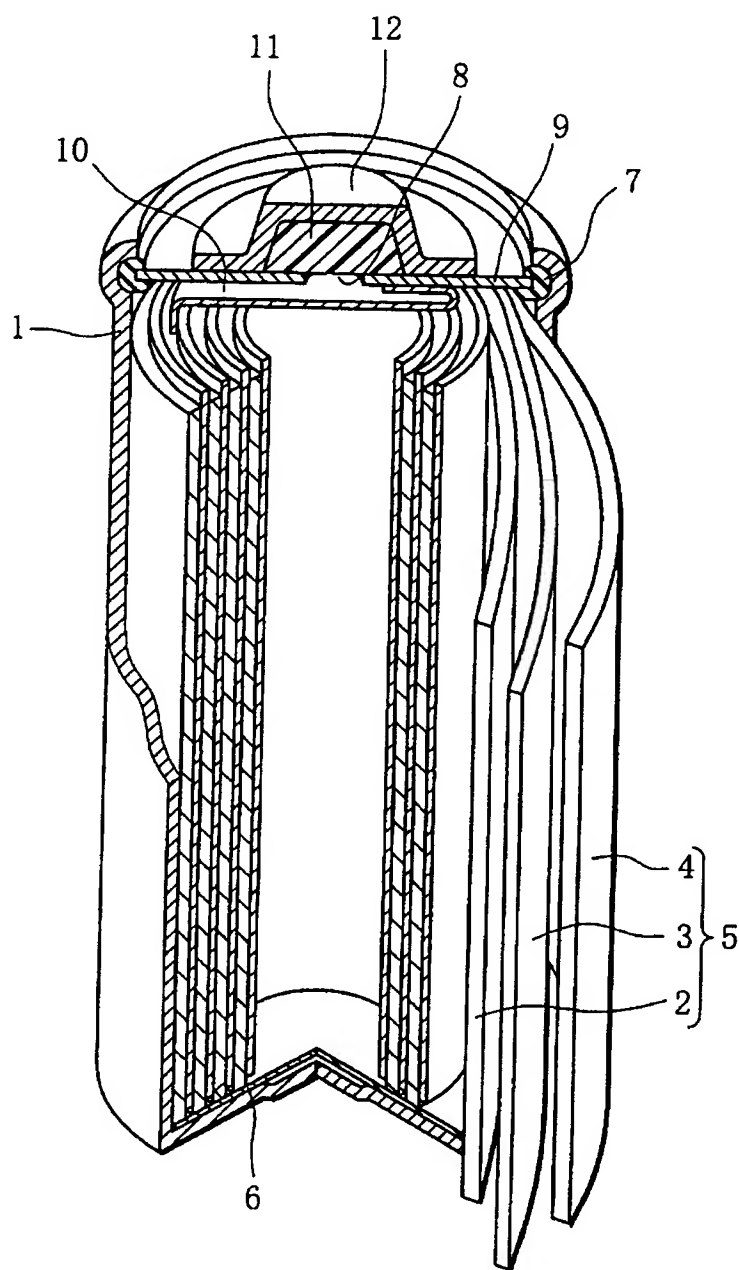


图 1

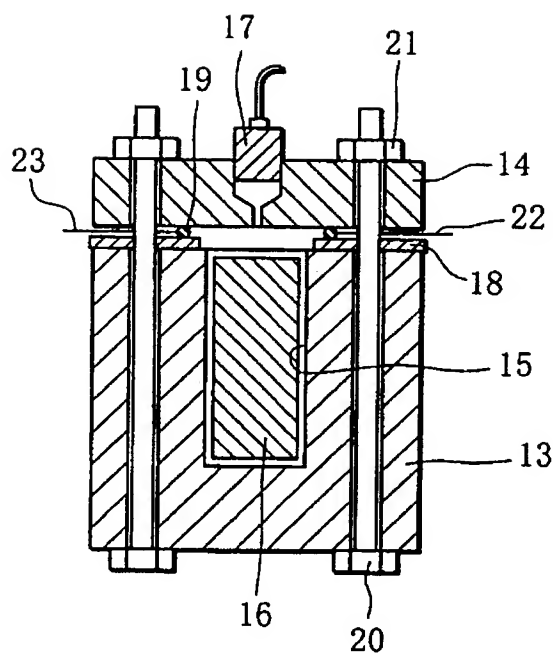


图 2